

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 固態氧化物燃料電池發電系統之整合設計

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2623-7-032-001-

執行期間：94 年 01 月 01 日至 94 年 12 月 31 日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：陳錫仁

共同主持人：周正堂

計畫參與人員：吳承鴻，吳承璋

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 4 月 4 日

## 固態氧化物燃料電池發電系統之整合設計

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2623-7-032-001

執行期間：94 年 1 月 1 日 至 94 年 12 月 31 日

計畫主持人：淡江大學化學工程與材料工程學系 陳錫仁

共同主持人：中央大學化學工程與材料工程學系 周正堂

計畫參與人員：吳承鴻、吳承璋

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☐ 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學

中 華 民 國 95 年 3 月 31 日

## 摘 要

此研究計畫主要針對蒸汽重組爐、產物氣體分離技術－壓變吸附及固態氧化物燃料電池發電系統進行整合設計。此氫能應用之發電整合設計研究包括三個模組：第一個模組含脫硫及天然氣/蒸汽重組爐兩個系統，蒸汽重組爐是採鎳觸媒為主的加熱反應器，重組爐以天然氣與固定蒸汽比為進料。蒸汽重組爐的主要最適設計變數乃在重組爐之溫度、重組爐之壓力及蒸汽比；第二個模組採壓變吸附技術以進行氣體分離步驟；第三個模組乃利用足夠純度的氫氣當作固態氧化物燃料電池技術上可行的進料。

此研究藉用製程模擬、熱能整合及數學模式等技術，以完成氫氣能源應用之發電整合設計。

**關鍵詞：**氫氣能源、蒸汽重組爐、壓變吸附、固態氧化物燃料電池。

## ABSTRACT

This project involves the integrated design of natural gas reformer, gas separation by pressure-swing adsorption (PSA), and the electricity production in a solid fuel cell (SOFC). In sum, we intend to design a system by the use of hydrogen for electricity cogeneration using a fuel cell. The overall design consists of three modules. First module is a system combining the removal of sulfur and natural gas reformer. In this module, the desulfurized natural gas stream is to send to a reformer. This stream will combine with steam with a ratio controller and fed to the natural gas reformer. This reformer is a reactive fired heater in which the natural gas feed is passed through tubes filled with the nickel-based catalyst required to form the desired products. In the second module, the gas separation method illustrated is the pressure-swing adsorption. This technology uses alternating packed beds of an adsorption agent to first adsorb and then desorb the carbon monoxide. In the third module, the purified hydrogen and residual methane stream will feed the SOFC unit.

In order to achieve this hydrogen energy for electricity cogeneration, we use process simulation, heat integration and mathematical modeling to carry out the project.

**Keywords:** Hydrogen energy, Natural gas reformer, Heat Integration, Pressure-swing adsorption, Solid oxide fuel cell.

## 目 錄

中文摘要 .....	ii
英文摘要 .....	iii
目錄 .....	iv
第一章 緒論 .....	1
第二章 研究方法 .....	4
2.1 前言 .....	4
2.2 進行步驟 .....	6
2.3 程序合成與設計 .....	6
第三章 蒸汽重組 .....	9
3.1 動力學模式 .....	9
3.2 反應速率方程式 .....	10
第四章 製程分析與模擬 .....	12
4.1 製程描述 .....	12
4.2 製程模擬 .....	12
4.3 模擬結果 .....	12
第五章 熱能整合 .....	19
5.1 狹點技術在能源節約上之應用 .....	19
5.2 狹點分析原理 .....	20
5.3 熱能整合應用 .....	22
第六章 變壓吸附 .....	29
6.1 PSA 的基本原理 .....	29
6.2 變壓吸附之數學模式 .....	29
6.3 Method of Lines .....	31
6.4 SOFC 發電系統之整合設計 .....	33
第七章 結論 .....	34
致謝/參考文獻 .....	35/36

## 第一章 緒論

燃料電池稱作 Fuel Cell，是不經過燃燒直接以電化學反應方式將化學能轉變為電能的發電裝置。原理是從外部輸入氧化劑和還原劑，使電池持續工作。主要優點是轉化效率高、無噪音、不排出有害氣體等。至今為止，燃料電池已開發的主要類型有固態氧化物燃料電池 (SOFC)、熔融碳酸鹽燃料電池 (MCFC)、磷酸電池 (PAFC) 和質子交換膜燃料電池 (PEMFC)。

固態氧化物燃料電池 (SOFC) 具有以下特點：

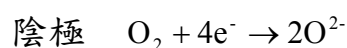
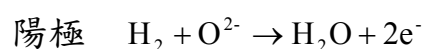
1. SOFC 的工作溫度可達  $1000^{\circ}\text{C}$ ，是目前所有燃料電池操作溫度最高的，經由回熱技術進行熱電合併發電，可以獲得超過 80% 的熱電合併效率。
2. SOFC 的電解質是固體，因此沒有電解質蒸發或溢漏的問題，而且電極也沒有腐蝕的問題，運轉壽命長。此外，由於構成池體材料全部是固體，電池外型設計具有彈性。
3. SOFC 在高溫下進行電化學反應，此外，無需使用重金屬觸媒，而且本身具有內重整的能力，可直接採用天然氣、煤氣或其他碳氫化合物作燃料，簡化了電池系統。
4. SOFC 排除的餘熱以及未使用之燃料氣體可與燃氣輪機或蒸汽輪等構成複合循環發電系統，如此可提高總發電效率，並減低對環境的污染。與其他燃料電池比較，使 SOFC 系統設計簡單，發電容量範圍大，用途較為廣泛。

固態氧化物燃料電池的缺點：在相同的電極極化與歐姆損失下，SOFC 的發電效率比 MCFC 低，這部分的損失可經由較高的可回收餘熱來補償。

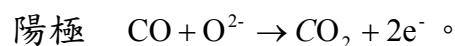
固態氧化物燃料電池採用固態氧化物作為電解質，除了高效、無污染的特點外，還具有無材料腐蝕和電解質腐蝕等優點。在高溫工作環境

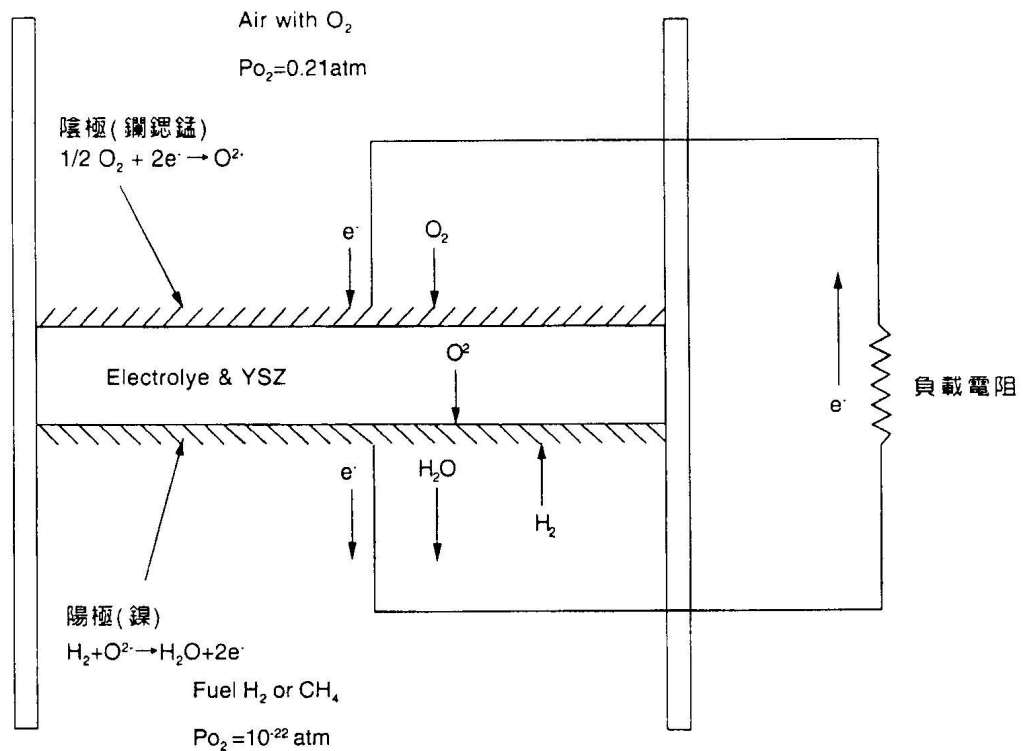
下，電池排出的高質量餘熱可以充分利用，使其綜合效率 50% 提高到 70% 以上。燃料適用範圍廣，不僅能用  $H_2$ ，還可直接用 CO、天然氣、 $NH_3$ 、 $H_2S$  等作燃料。

固態氧化物燃料電池之操作原理乃在陰極處將  $O_2$  還原成  $O^{2-}$ ， $O^{2-}$  經由電解質傳送至陽極，再氧化燃料 ( $H_2$ )，而產生之能量藉由電子傳導至外部迴路以供使用。圖一係以氫氣為燃料之兩極式 SOFC 示意圖（黃炳照與鄭銘堯，2002），陽極鎳 ( $Ni$ ) 與陽極鎳鋇錳 (LSM) 的半反應分別為：



如此一來，陽極處氧化反應帶有能量之電子即藉由外迴路，供負載使用。而電子於外迴路消耗能量後，最後達到陰極，藉由陰極電極觸媒之催化，將氧氣還原成氧離子，藉由鈦安定化氧化鋯 (YSZ) 電解質之傳導，再次傳遞至陽極與氫氣反應，氧化產生電子。SOFC 之操作環境須在相當高溫之溫度才為較適當之操作，主因是電解質傳導離子所需克服之能量，而操作溫度主要決定於電解質之材料種類與厚度；另外，高溫對於非貴金屬材料之電極，其反應率亦有提高之作用。以  $H_2$  為燃料之 SOFC，其能量密度高，發電量大於 100 kW，可用於大型發電、中小企業、發散式電源及車用等。值得一提的是「固態氧化物燃料電池」在陽極之半反應若有一氧化碳加入則應再加入：





圖一、以氫氣為燃料之兩極式 SOFC 示意圖

此研究是進行「固態氧化物燃料電池」大型發電系統之整合設計，主要目標是建立煉油廠、石化工廠本身「汽電共生」(Cogeneration) 裝置之替代設備。石化工廠亦可利用「變壓吸附」(Pressure Swing Adsorption) 技術分離出一氧化碳轉製甲醇/醋酸等重要石化基本原料。此外，由於分離出一氧化碳，可避免其在「燃料電池」電池堆內生成二氧化碳，此舉也有助於溫室氣體之排放減量。

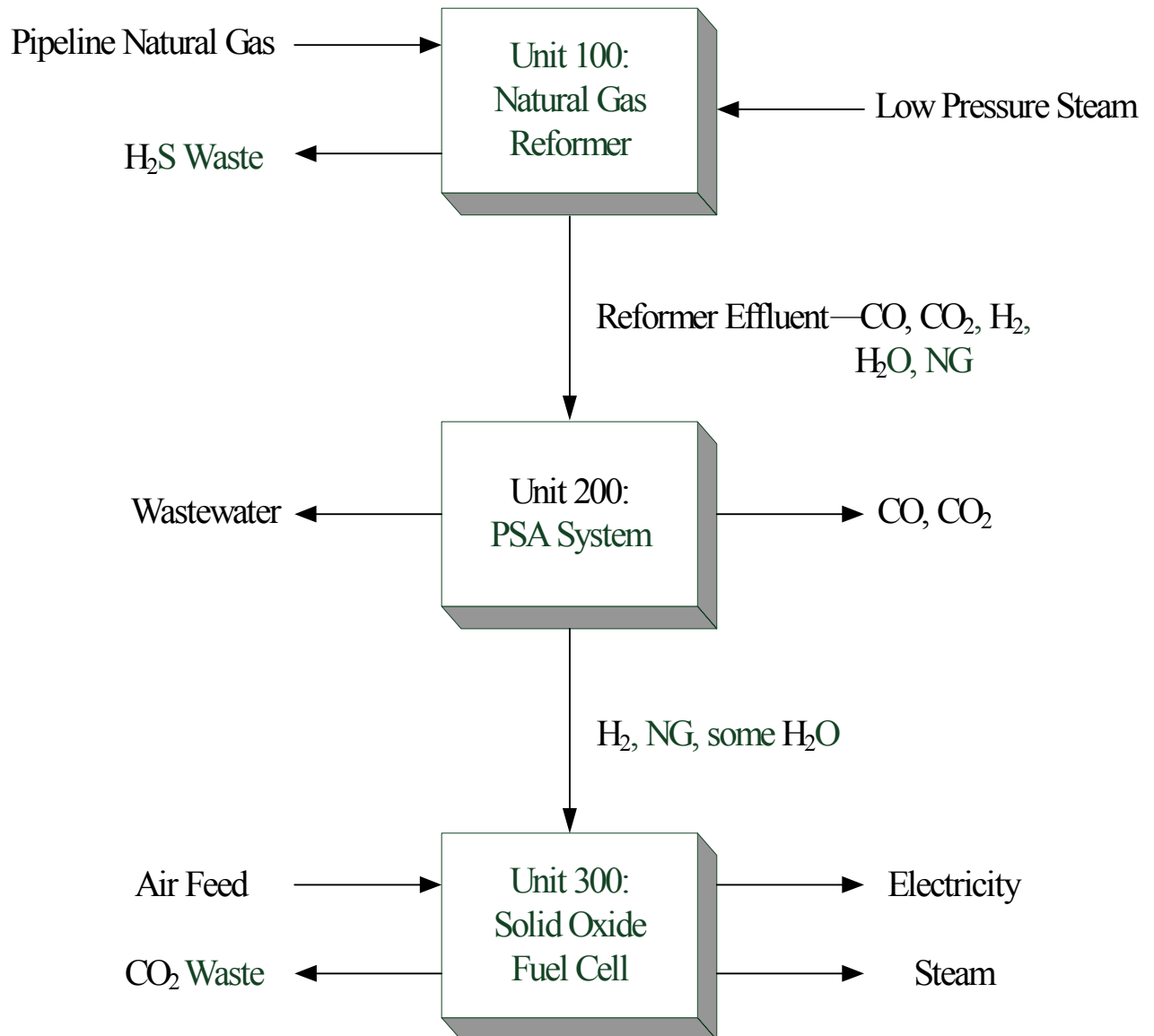


## 第二章 研究方法

### 2.1 前言

此研究計畫中主要針對蒸汽重組爐、產物氣體分離技術-壓變吸附及固態氧化物燃料電池發電系統進行整合。蒸汽重組爐是採鎳觸媒為主的加熱反應器，重組爐以天然氣與固定蒸汽比為進料。蒸汽重組爐的主要最適設計變數乃在重組爐之溫度、重組爐之壓力及蒸汽比。為了生產足夠純度的氫氣以當作固態氧化物燃料電池技術上可行的進料，此研究擬採變壓吸附技術以進行氣體分離步驟，研究中藉用製程模擬、數學模式以及熱能整合等技術，以完成氫氣能源應用之發電整合設計。此氫能應用之大型發電整合設計研究包括三個模組（圖二）：Unit 100 係利用管線天然氣為原料產製每年 2,200 噸的氫氣，以下為其主反應： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$ ，值得一提的是管線天然氣並非純的甲烷氣，而是含有其它不純物，包括：乙烷、丙烷、一氧化碳、氮氣、硫化氫等。

單元 100 流程主要包括天然氣脫硫和天然氣重組兩個系統，經由蒸汽重組爐後排放出  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和微量的天然氣。隨後進入單元 200 程序，此流程採變壓吸附技術進行氣體分離，最後分離出  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  及氣體  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、廢水。單元 300 的流程最主要是利用天然氣和低壓蒸氣的重組，轉換成氫氣供給固態氧化物燃料電池所使用，需要考慮到製程中所產生的熱能，進行廢熱利用以達到「汽電共生」的目的。



圖二、氫能應用之大型發電整合設計之方塊流程圖

## 2.2 進行步驟

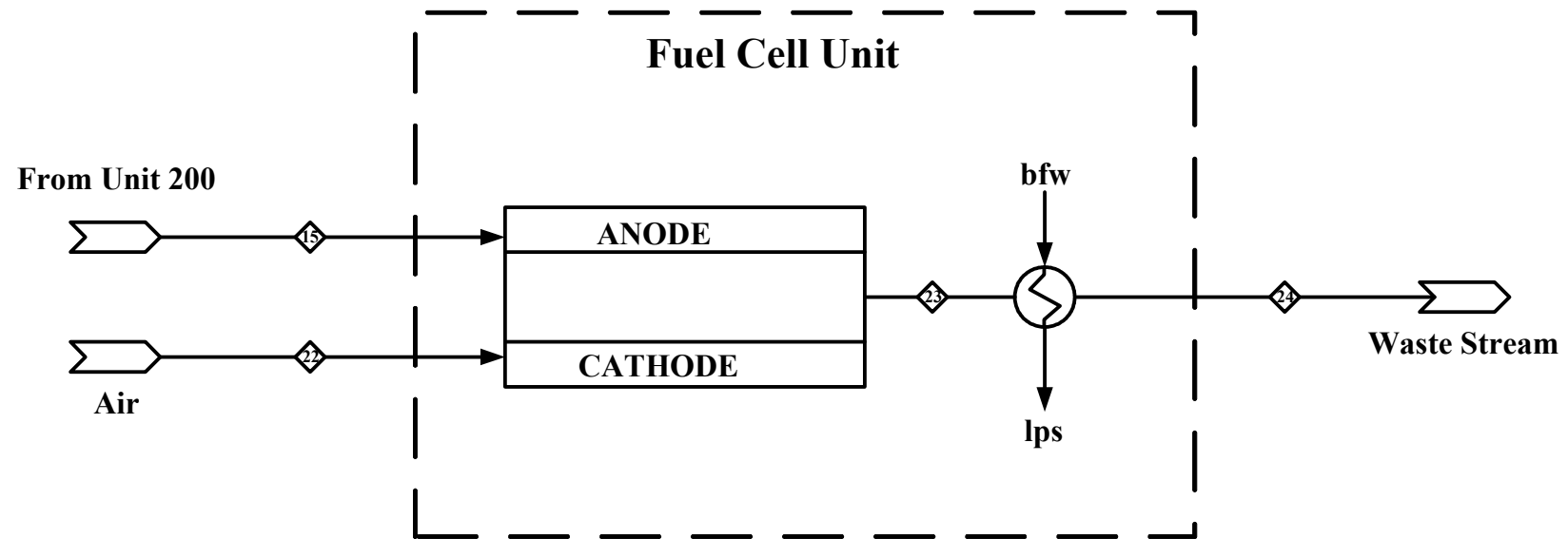
根據上面研究方法所述，此研究計畫之主要步驟及執行進度包括：

1. 蒐集氫氣能源應用、蒸氣重組爐操作條件、壓變吸附及固態氧化物燃料電池發電系統等資料。
2. 執行製程模擬(使用軟體 Aspen Plus)。
3. 建立最佳能源回收之熱能整合 (使用軟體 SuperTarget)。
4. 建立壓變吸附之數學模式 (使用 ”Method of Lines” 數值方法)。
5. 完成氫氣能源應用之發電整合設計。

## 2.3 程序合成與設計

圖三是本研究整合脫硫、蒸汽重組、冷卻、脫水、變壓吸附等化工方法以製造適宜「固態氧化物燃料電池」使用之氫氣的程序流程圖 (Process Flow Diagram; PFD)，圖四是本研究整合氫氣進料、空氣進料、固態氧化物燃料電池堆、廢熱鍋爐等方法以完成「汽電共生」之程序流程圖 (以上圖三及圖四均利用 Visio 軟體繪製)：





圖四、燃料電池之程序流程圖

### 第三章 蒸汽重組

蒸汽重組爐是採鎳觸媒為主的加熱反應器，重組爐以天然氣與固定蒸汽比為進料。蒸汽重組爐的主要最適設計乃在重組爐之溫度、重組爐的壓力及蒸汽比。

#### 3.1 動力學模式

依據部分軸向化學反應和甲烷蒸汽重組部份包括 8 個熱連結反應，其中氫氣生成主要包括甲烷完全氧化、甲烷非完全氧化、蒸汽/甲烷重整反應、以及甲烷裂解反應等四種反應。其他部分反應包括水汽轉移反應、碳析出反應、氫氣氧化反應和一氧化碳氧化反應。然而這 8 個反應，一些能藉由燃燒達到完整的反應，而其他的低流率反應幾乎可忽略。例如：二氧化碳的重組速率遠比甲烷完全氧化和蒸汽重組反應小很多，所以幾乎可忽略不計。若忽略部分不計的小反應，則在模式中只剩下四個主要反應 (Hoang and Chan, 2004)。

甲烷完全氧化反應：



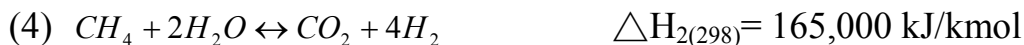
蒸汽/甲烷重組反應產生一氧化碳 (主反應)：



水汽轉移反應：



部分蒸汽/甲烷重組反應產生二氧化碳：



在操作熱重組爐時，甲烷和空氣首先供給重組爐燃燒讓重組爐內的觸媒升溫。當觸媒溫度到達約 300°C，部份即可自啟反應，而混合的甲烷、空氣和水即可開始供給重組爐反應。在這模式中總計 8 個反應和 6 種氣

體 (甲烷  $\text{CH}_4$ 、氧氣  $\text{O}_2$ 、二氧化碳  $\text{CO}_2$ 、水  $\text{H}_2\text{O}$ 、一氧化碳  $\text{CO}$ 、氫氣  $\text{H}_2$ ) 在化學動力模式。氫氣在輸入氣體考慮為稀釋劑，僅視為影響氣體品質。

### 3.2 反應速率方程式

關於甲烷對二氧化碳和水汽的完全氣化的動力方程式。這 4 個動力速率方程式列於下：

$$R_1 = \frac{k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^C p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^C p_{\text{O}_2}^{1/2})^2}$$

$$R_2 = \frac{k_2}{p_{\text{H}_2}^{2.5}} \left( p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_{e^2}} \right) \times \frac{1}{Q_r^2}$$

$$R_3 = \frac{k_3}{p_{\text{H}_2}} \left( p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2}}{K_{e^2}} \right) \times \frac{1}{Q_r^2}$$

$$R_4 = \frac{k_4}{p_{\text{H}_2}^{3.5}} \left( p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_{e^4}} \right) \times \frac{1}{Q_r^2}$$

$$Q_r = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

式中， $R_j$  為反應速率方程式 ( $j = \text{反應 1-4}$ )； $p_{\text{CH}_4}$ 、 $p_{\text{O}_2}$  表  $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2$  氣體分壓， $k_j = k_{oj} \times e^{(-E_j)/RT}$  是反應  $j$  的動力速率常數， $k_1 \sim k_4$  分別由 Hoang and Chan 在文中的引用文獻算出。動力常數數據於表一。 $k_{oj}$  是常數， $E_j$  是活化能， $R$  是氣體常數， $T$  是反應氣體溫度； $K_{ej}$  是反應  $j$  的平衡常數 ( $j = 2 \sim 4$ )，列於表二； $K_i^C = K_{oi}^C \times e^{(-\Delta H_i^C)/RT}$  為氣化反應的吸附常數 ( $i = \text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2$ ) 列於表三； $K_i = K_{oi} \times e^{(-\Delta H_i)/RT}$  為重組反應的吸附常數 ( $i = \text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ) 可由表三查得。

表一、動力學參數

Reaction	$k_{oj}$ (kmol/kg cat h)	$E_j$ (kJ/kmol)
1	$5.852 \times 10^{17} \text{ bar}^{-1.5}$	204,000
2	$4.225 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	240,100
3	$1.955 \times 10^6 \text{ bar}^{-1}$	67,130
4	$1.020 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	243,900

表二、平衡常數

Reaction	Equilibrium constant $K_{ej}$
2	$5.75 \times 10^{12} \exp(-11,476/T)(\text{bar}^2)$
3	$1.26 \times 10^{-2} \exp(4,639/T)$
4	$7.24 \times 10^{10} \exp(-21,646/T)(\text{bar}^2)$

表三、吸附常數

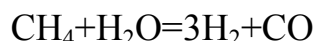
Species	$K_{oi}$ (bar)	$H_i$ (kJ/kmol)
CH <sub>4</sub> (combustion)	$4.02 \times 10^5$	103,500
O <sub>2</sub> (combustion)	$5.08 \times 10^4 \text{ bar}^{0.5}$	66,200
CH <sub>4</sub>	$6.65 \times 10^{-4}$	-38,280
CO	$8.23 \times 10^{-5}$	-70,650
H <sub>2</sub>	$6.12 \times 10^{-9}$	-82,900
H <sub>2</sub> O	$1.77 \times 10^5 \text{ bar}$	88,680



## 第四章 製程分析與模擬

### 4.1 製程描述

天然氣 (物流 1) 經壓縮機 C-101 壓縮後，進入吸硫塔 A-101 A/B 去除 H<sub>2</sub>S 再與低壓蒸氣 (物流 4) 合流到蒸汽氣重組爐 R-101 進行重組反應：



重組後的物流 7 經由一連串熱交換器 E-201、E-202、E-203 冷卻後，物流 11 進入到驟沸槽 V-201 脫水，槽頂物流 11 進入壓縮機 C-201 加壓，經換熱器 E-204 冷卻後進入變壓吸附單元 (PSA UNIT)，流出物 14 加熱到 800°C，成為物流 15 (主要含氫氣)，進入燃料電池單元。

### 4.2 製程模擬

軟體 AspenPlus (Aspen Tech., 2002) 製程流程圖的選用元件：吸附塔 A-101A、A-101B 選用 Reactors--RYield 反應器，加熱爐 F-101 選用 Heater Exchanger--Heater 加熱器，反應器 R-101 選用 Reactors--RPlug 反應器，分離器 BLOCK 選用 Separators--SEP 分離器，加熱、冷卻器 E-201-205 選用 Heater Exchanger--Heater 加熱器，驟沸槽 V-201 選用 Separators--Flash2 分離器，壓縮器 C-101、C-201、C-202 選用 Pressure changers--Compressor/turbine，匯流 Mixer 選用 Mixers/splitters-Mixer 混合器，分流 SP 選用 Mixers/splitters-FSplit 分離器。熱力學模式選用 "PENG-ROB"。

### 4.3 模擬結果

在氫氣製造的 AspenPlus 模擬中 (參見圖五)，加熱爐 F-101 加上反應器 R-101 可視為蒸重組爐。由表四可得知出口物流 7 模擬出來的結果，氫氣產能為 137.58 kmol/hr；物流 10 為驟沸槽產生之脫水量；物流 17 含一氧化碳、二氧化碳、氫氣。初步的程序模擬後，還要考慮熱能整合和

物流 13 與物流 19 合併進行變壓吸附及氣體分離後的結果，最終的目的乃在提供純化氫氣以供燃料電池之用。在燃料電池的 AspenPlus 模擬中 (參見圖六)，物流 15 與空氣 (物流 22) 進行固態氧化物的燃料電池程序，在 800°C 下製造出「汽電共生」的環境，利用其熱能產製低壓蒸汽提供程序使用，提高熱電合併效率。由表五可得知吾人可得 430 kmol/hr，5 barg 的低壓蒸汽。

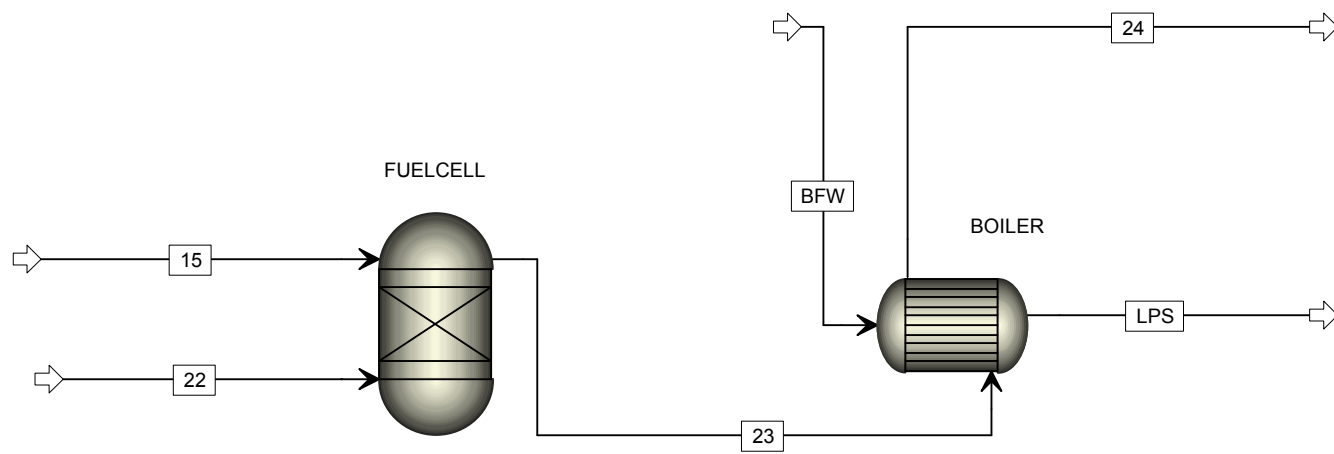


表四、物流質能均衡表

Stream ID	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperature C	20	193.824973	177	159	168.376545	1000	1000	35	20	20
Pressure bar	1.1	6	5	5	5	4.8	4.8	4.8	4.7	4.7
Vapor Frac	1	1	1	1	1	1	1	0.99671124	0.99080605	0
Mole Flow kmol/hr	47.50019	47.50019	47.5003375	47.5	95.0003375	95.0003375	185.082934	184.134804	184.134804	1.69292571
Mass Flow kg/hr	795.51291	795.51291	795.51291	855.7258	1651.23871	1651.23871	1651.27034	1651.27034	1651.27034	30.4985258
Volume Flow cum/hr	1049.69655	306.785013	354.841279	331.338285	688.805682	2096.14983	4084.58074	981.389415	947.836723	0.03054981
Enthalpy MMkcal/hr	-0.8409429	-0.7621109	-0.7705661	-2.6950877	-3.4656538	-2.4703251	-0.052502	-1.4120748	-1.4433671	-0.11651
Mole Flow kmol/hr										
METHANE	45.041	45.041	45.041275	0	45.041275	45.041275	0.0008544	3.20374723	3.20374723	1.04E-07
ETHANE	1.222	1.222	1.22200746	0	1.22200746	1.22200746	1.22200746	9.46E-05	9.46E-05	0
HYDROGEN	0	0	0	0	0	0	137.582597	132.782214	132.782214	7.65E-07
WATER	0	0	0	47.5	47.5	47.5	0	2.44033801	2.44033801	1.69292448
CARBO-01	0.384	0.384	0.38400234	0	0.38400234	0.38400234	42.9630878	44.4552952	44.4552952	1.20E-07
CARBO-02	0	0	0	0	0	0	2.46133515	0.49506245	0.49506245	2.43E-07
PROPANE	0.095	0.095	0.09500058	0	0.09500058	0.09500058	0.09500058	8.91E-09	8.91E-09	0
NITROGEN	0.758	0.758	0.75800463	0	0.75800463	0.75800463	0.75800463	0.75800463	0.75800463	2.54E-09
OXYGEN	0	0	0	0	0	0	0	3.66E-17	3.66E-17	0
H2S	0.00019	0.00019	4.75E-05	0	4.75E-05	4.75E-05	4.75E-05	4.75E-05	4.75E-05	8.77E-10

表四、物流質能均衡表 (續)

Stream ID	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	REFORM
Temperature C	20	20	67.1826838	30	29.8629407	800	29.8629407	183.163301	183.163301	30	183.163301	1000
Pressure bar	4.7	4.7	6.9	6.8	1.5	4.4	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4.8
Vapor Frac	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mole Flow kmol/hr	1.69292571	182.441878	182.441878	182.441878	136.733515	136.733515	52.5383478	45.7083626	6.82998522	6.82998522	52.5383478	184.134804
Mass Flow kg/hr	30.4985258	1620.77179	1620.77179	1620.77179	332.539232	332.539232	1480.72707	1288.23255	192.49452	192.49452	1480.72707	1651.27034
Volume Flow cum/hr	0.03054981	947.806173	750.315646	678.046167	2298.11172	2774.59525	2646.69183	1156.60272	172.825694	114.694376	1329.42842	4063.68821
Enthalpy MMkcal/hr	-0.11651	-1.3268571	-1.2668504	-1.314241	-0.095574	0.66480294	-1.4007409	-1.1693943	-0.1747371	-0.1821032	-1.3441314	-0.0880642
Mole Flow kmol/hr												
METHANE	1.04E-07	3.20374718	3.20374718	3.20374718	3.20374718	3.20374718	0	0	0	0	0	3.20374723
ETHANE	0	9.46E-05	9.46E-05	9.46E-05	9.46E-05	9.46E-05	0	0	0	0	0	9.46E-05
HYDROGEN	7.65E-07	132.782216	132.782216	132.782216	132.782216	132.782216	0	0	0	0	0	132.782214
WATER	1.69292448	0.7474105	0.7474105	0.7474105	0.7474105	0.7474105	0	0	0	0	0	2.44033801
CARBO-01	1.20E-07	44.4552958	44.4552958	44.4552958	0	0	51.0980411	44.4552958	6.64274535	6.64274535	51.0980411	44.4552952
CARBO-02	2.43E-07	0.49506222	0.49506222	0.49506222	0	0	0.56903703	0.49506222	0.07397481	0.07397481	0.56903703	0.49506245
PROPANE	0	8.91E-09	8.91E-09	8.91E-09	8.91E-09	8.91E-09	0	0	0	0	0	8.91E-09
NITROGEN	2.54E-09	0.75800464	0.75800464	0.75800464	0	0	0.8712697	0.75800464	0.11326506	0.11326506	0.8712697	0.75800463
OXYGEN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.66E-17
H2S	8.77E-10	4.75E-05	4.75E-05	4.75E-05	4.75E-05	4.75E-05	0	0	0	0	0	4.75E-05



圖六、AspenPlus 之燃料電池成序流程圖

表五、燃料電池物流質能均衡表

fuel cell							
Stream ID		15	22	23	24	BFW	LPS
Temperature	C	800.0	25.0	800.0	58.0	45.0	163.2
Pressure	bar	4.400	1.000	1.000	1.000	6.013	6.013
Vapor Frac		1.000	1.000	1.000	0.998	0.000	1.000
Mole Flow	kmol/hr	138.803	800.000	870.624	870.624	430.000	430.000
Mass Flow	kg/hr	314.106	23080.318	23394.424	23394.424	7746.570	7746.570
Volume Flow	cum/hr	2816.561	19820.741	77699.219	23888.791	7.953	2505.128
Enthalpy	MMkcal/hr	0.749	-0.002	-3.210	-8.206	-29.384	-24.388
Mole Flow	kmol/hr						
METHANE		0.001					
ETHANE		1.222					
HYDROGEN		137.580		trace	trace		
WATER				141.248	141.248	430.000	430.000
CO				trace	trace		
CO2				2.445	2.445		
PROPANE							
NITROGEN			632.000	632.000	632.000		
OXYGEN			168.000	94.931	94.931		

## 第五章 熱能整合

### 5.1 狹點技術在能源節約上之應用

現行換熱器網路的合成在能源節約應用上之技術可分兩類，即狹點技術 (Pinch Technology) 與演算法 (Algorithmic Methods)。狹點技術乃基於熱力學原則與經驗法則 (Hohmann, 1971; Linnhoff and Flower, 1978; Ahmad, et al., 1990; Linnhoff, 1993)；演算法則需用到循序最適 (Floudas, et al., 1986; Gundersen and Grossmann, 1990)及同步最適 (Papoulias and Grossmann, 1983; Yee, et al., 1990; Yee and Grossmann, 1990)。雖然演算法與狹點技術兩種方法同樣有效，然而就數學計算上所需的功夫而言，狹點技術顯得較為方便也較為一般工程師所接受。吾人將狹點技術在應用上歸納成以下四個步驟：

#### 1. 程序模擬 (Process Simulation)：

吾人首先利用 AspenPlus 軟體的模擬結果，擷取出換熱器 T-Q (溫度/熱焓)值，經過適當線性化分段後得到所需的冷熱物流資料，然後輸入 SuperTarget 軟體，應用熱力學原則與經驗法則進行狹點分析。

#### 2. 狹點分析 (Pinch Analysis)：

挑選不同可行的「最小趨近溫度」( $\Delta T_{\min}$ ) 進行狹點分析，最小趨近溫度通常在  $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，當然對特殊製程 (如煉油程序、超低溫程序)，最小趨近溫度的選擇也有例外的時候。吾人需針對不同的最小趨近溫度，所得之最小熱公用設施需求  $Q_H$  與最小冷公用設施需求  $Q_C$  列表比較。

#### 3. 換熱器網路合成 (HEN Synthesis)：

藉換熱器網路合成的經驗法則 (Heuristics)，分別將各別不同的「最小趨近溫度」完成換熱器網路合成之網格圖。

#### 4. 換熱器網路組態設計 (Network Configuration Design)：

結合在未經熱能整合前的程序流程圖及步驟3所完成的換熱器網路



合成，將此製程在最佳「最小趨近溫度」之換熱器網路組態圖繪製最後的程序流程圖。此圖即為程序整合的節能設計圖。

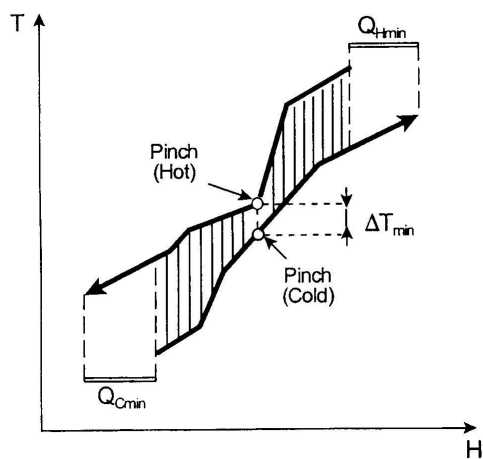
## 5.2 狹點分析原理

程序流程的熱整合設計，可藉 Linnhoff 和 Hohmann 所提出的「狹點」(Pinch) 觀念完成一個最佳的設計。當我們知道冷熱物流即可以溫度－熱焓 (Temperature vs. Enthalpy) 的圖型表示之。只要將同溫度範圍內的各物流的熱焓相加，即將製程內的所有物流繪成一條「熱複合曲線」(Hot Composite Curve)，冷物流亦可合成另一條「冷複合曲線」(Cold Composite Curve)。這些在目前所使用的商用軟體，如 SuperTarget (by Linnhoff-March Corp.)、AspenPinch (by Aspen Tech.)、HEXTRAN (by Simulation Sciences Inc.) 等均可完成所有冷熱物流所形成的複合曲線(圖七)，兩曲線重疊部分即表示該製程中所能回收的最大熱量，熱複合曲線的突出部份表示自外界冷卻的最低需求量。此兩條曲線互相接近並於圖中某一點最為接近，該點即命名為「狹點」。

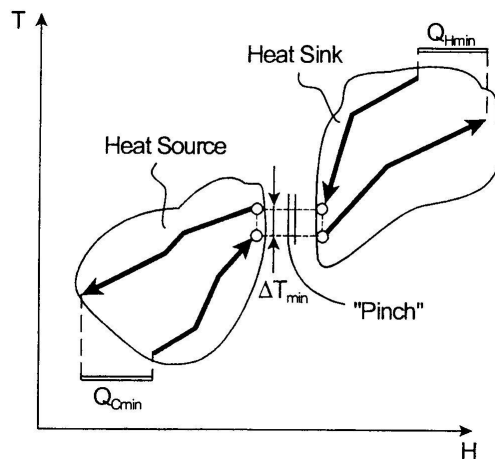
圖八係一系統自狹點分開，在狹點上方的部份，複合熱流將所有的熱量均傳給複合冷流，不足的部份則須自外界加熱，故此一系統稱為熱沼 (Heat Sink)，熱能由熱公用系統輸入；反之，在狹點之下方部份稱為熱源 (Heat Source)，複合熱流將所有的熱量均傳給複合冷流後，多餘的部份則須將熱能輸出至冷公用系統。

當一設計滿足公用系統目標後，即無熱流越過狹點，故該系統可分為兩個區域，如圖九所示兩個圍繞部份。熱能  $Q_{H(\min)}$  自狹點下方區域流出，然越過狹點之處熱流為零；若一網路設計造成有熱流越過狹點時，就整個能量平衡觀點來看，必然使熱公用系統耗量亦多出 XP 單位，如圖十所示，於是我們可以推論出：在狹點上方若用及冷公用系統量 XP 單位時，必然使熱公用系統耗量亦多出 XP 單位，而狹點下方則反之，所以若想要設計一個耗用公用系統量最少的網路時，需注意到以下的幾

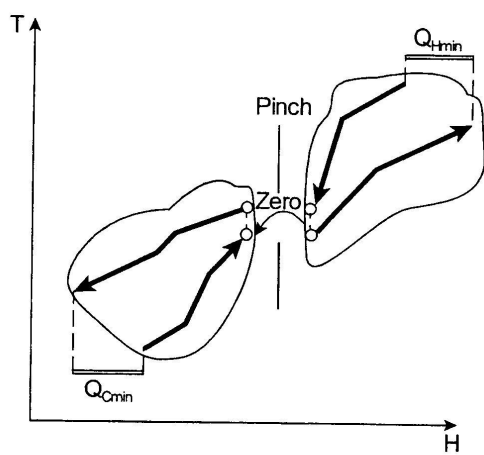
點：(1) 不可有熱流越過狹點；(2)在狹點上方區域不可使用冷公用系統冷卻；(3)在狹點下方區域不可使用熱公用系統加熱。



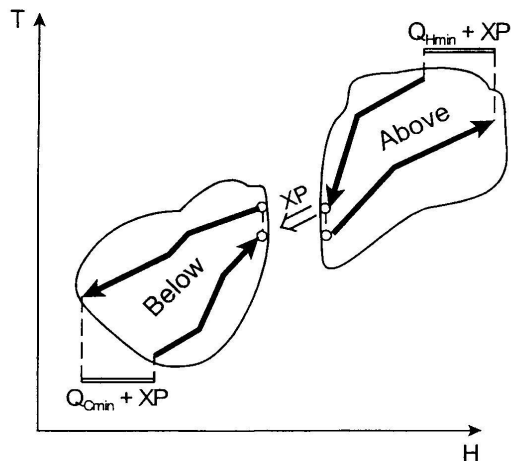
圖七、由複合曲線預測能源目標



圖八、換熱系統的熱源與熱沼特性



圖九、狹點分解(零越過狹點熱流)



圖十、狹點分解(越過狹點 XP 單位的熱流)

### 5.3 熱能整合應用

熱能整合，簡言之，使程序達到節約能源的效果，藉由軟體 SuperTarget (Linnhoff March Ltd., 2003) 來進行熱能整合，期望能達到使用最少公用設施能源的目標。茲將其計算結果置於表六。換熱器 T-Q 圖置於圖十一~圖十六。總冷熱流複合曲線置於圖十七。換熱器網路配對置於圖十八。不同最小趨近溫度之冷、熱公用設施比較結果置於表七。

表六、換熱器T-Q資料表

Type	Name	TS [C]	TT [C]	dH [kW]	MCP [kW/C]
Cold	E-201	29.90	800	884.3	1.148
Hot	E-202	1000.0	35.00	1539.8	1.596
Hot	E-203	35.00	20.00	36.4	2426
Hot	E-204	67.20	30.00	55.1	1.482
Hot	E-205	183.20	30.00	8.6	5.59E-02
Cold	F-101	168.40	1000.	1157.6	1.392

表中 Cold：冷物流；Hot：熱物流；E：熱交換器；TS：輸入溫度；TT：目標溫度；dH：熱焓值；MCP：熱含量；F：加熱爐焓值；

$$dH = MCP \times |TT - TS|$$

#### 冷物流

熱交換器 E-201 從溫度 29.9℃ 上升到 800℃，焓值  $dH = 884.3 \text{ kW}$ 。

加熱爐 F-101 從溫度 168.4℃ 上升到 1000℃，焓值  $dH = 1157.6 \text{ kW}$ 。

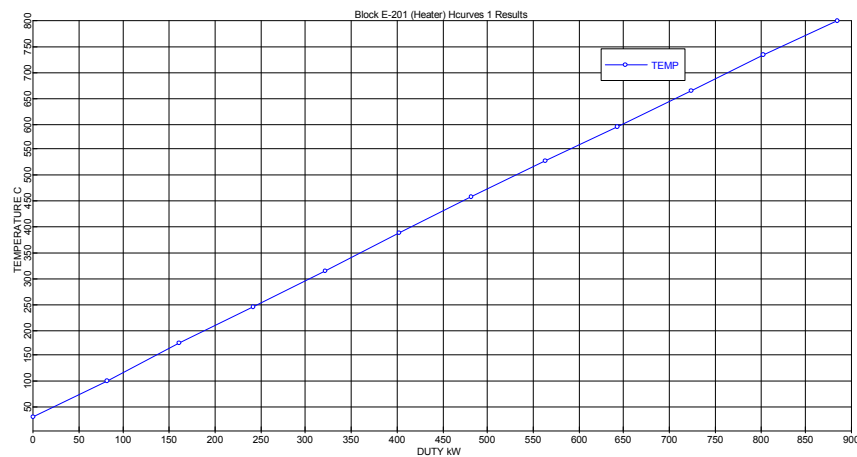
#### 熱物流

熱交換器 E-202 從溫度 1000℃ 下降到 35℃，焓值  $dH = 1539.8 \text{ kW}$ 。

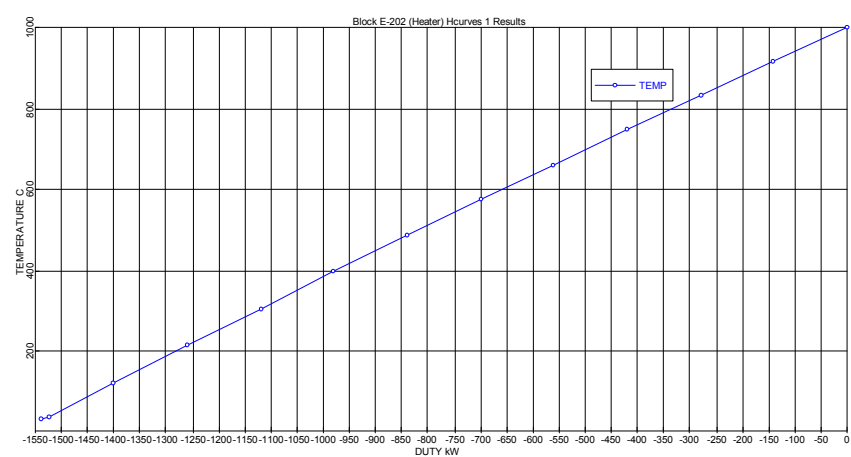
熱交換器 E-203 從溫度 35℃ 下降到 20℃，焓值  $dH = 36.4 \text{ kW}$ 。

熱交換器 E-204 從溫度 67.1℃ 下降到 30℃，焓值  $dH = 55.1 \text{ kW}$ 。

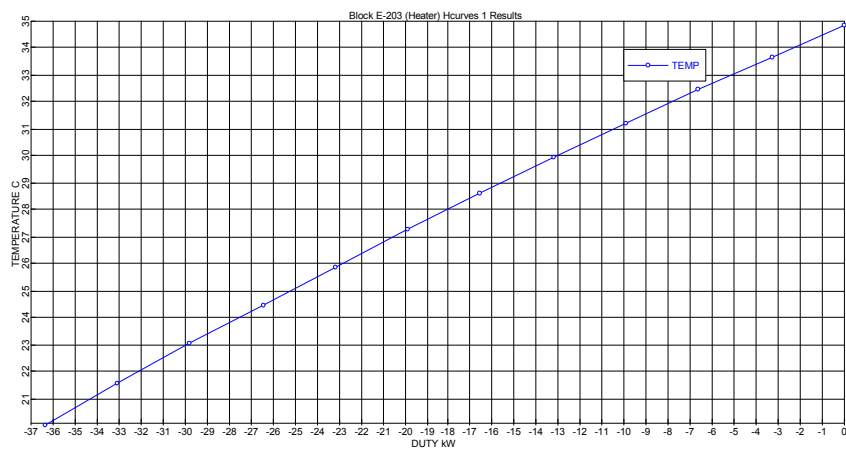
熱交換器 E-205 從溫度 183.9℃ 下降到 30℃，焓值  $dH = 8.6 \text{ kW}$ 。



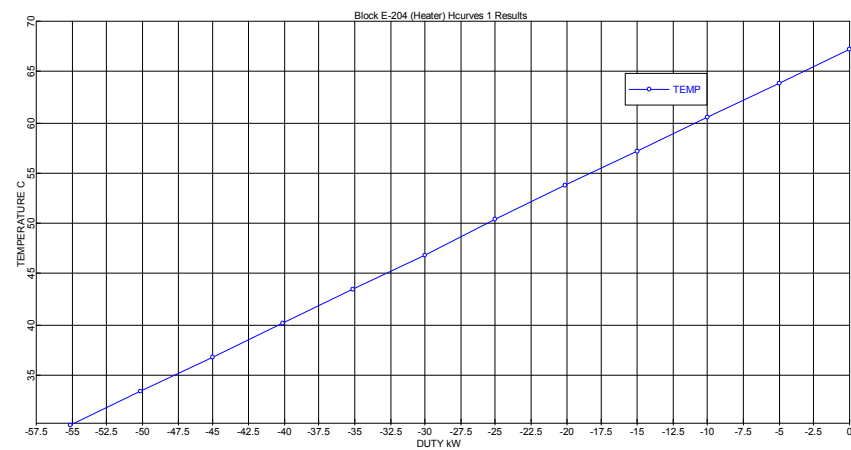
圖十一、熱交換器 E-201 溫度對焓的關係圖(冷物流)



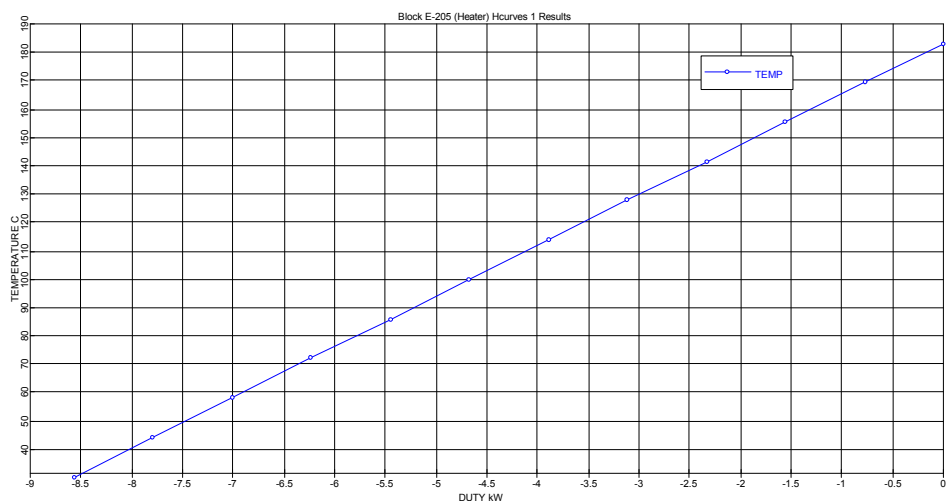
圖十二、熱交換器 E-202 溫度對焓的關係圖(熱物流)



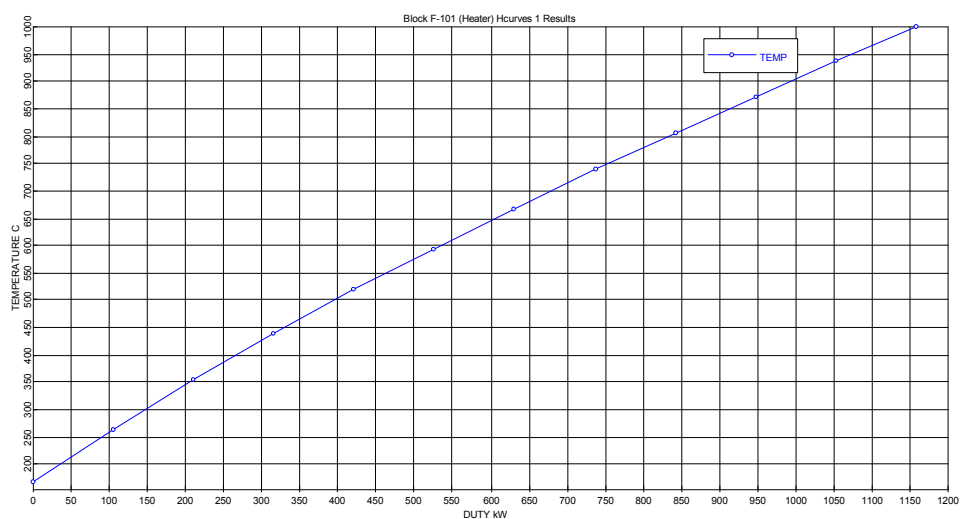
圖十三、熱交換器 E-203 溫度對焓的關係圖(熱物流)



圖十四、熱交換器 E-204 溫度對焓的關係圖(熱物流)



圖十五、熱交換器 E-205 溫度對焓的關係圖(熱物流)

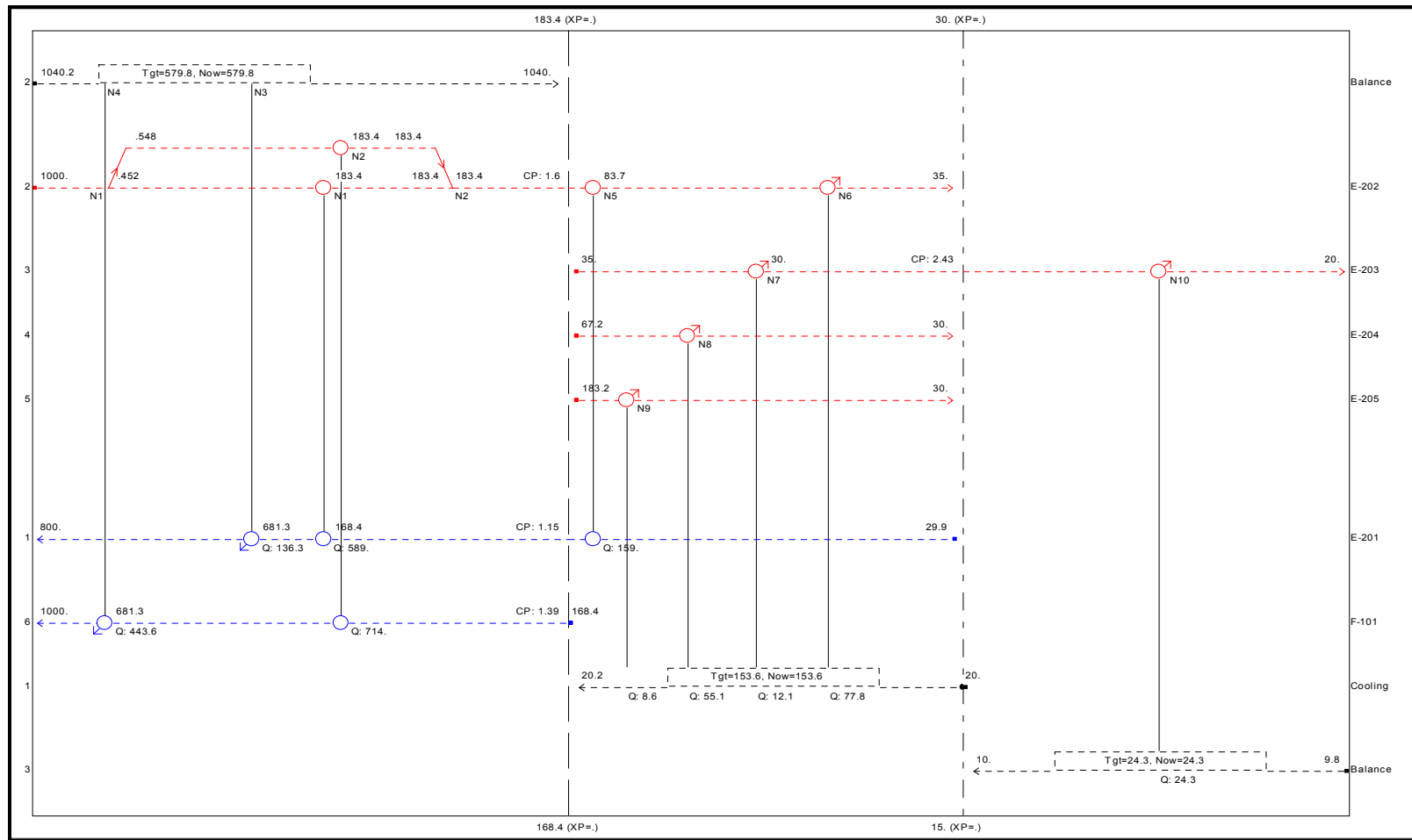


圖十六、加熱爐 F-101 溫度對焓的關係圖(冷物流)

表七、不同最小趨近溫度之冷、熱公用設施比較

$\Delta T_{\min} (^{\circ}\text{C})$	HOT utility (kW)	COLD utility (kW)
5	563.3	161.3
10	571.6	169.6
15	579.8	177.8
20	587.8	185.8
25	595.8	193.8
30	603.7	201.8
BASE	2041.86	1639.87





圖十八、換熱器網路配對圖

## 第六章 變壓吸附

### 6.1 PSA 的基本原理

變壓吸附法 (Pressure Swing Adsorption)，簡稱為 PSA，是用於分離或純化氣體混合物的製程。原理可分成二種，一種是利用各成分的平衡吸附量不同，也就是利用吸附劑對各成分的氣體的選擇性不同來分離氣體。在吸附過程中，強吸附性氣體能吸附在吸附劑上而使塔內含有較高濃度的弱吸附性氣體，所以吸附後就能得到較多的弱吸附性氣體。以純化氫氣為例，就是以氫氣的平衡吸附量比一氧化碳、二氧化碳或甲烷等氣體的平衡吸附量都小，所以在吸附過程中，氫氣有較高的濃度，若將氫氣排出塔外就能得到高濃度的氫氣。另一種為利用各成分的氣體對吸附劑的吸附速率不同而進行分離。吸附速率較快的氣體停留在吸附劑的時間較長，相對地吸附速率慢的氣體停留時間較短，以這樣的方法控制製程操作即可達到分離的效果 (Ruthven, et al., 1993；周正堂與黃文俊，1995)。

### 6.2 變壓吸附之數學模式

吸附研究中最重要物理量是吸附量，它常用單位重量吸附劑上吸附物質的量或單位面積吸附劑上吸附物質的量來表示。吸附量不僅與吸附劑、吸附質的性質有關，而且與吸附質在氣相中的濃度、吸附溫度等。基於以下之假設：1、假設在同一截面積上氣相和吸附相兩相瞬間達成平衡，而使用平衡模式 (Equilibrium Model) 為氣相和吸附相間的平衡機構。2、混合氣體在沸石上的平衡吸附量採用 Langmuir 平衡吸附模式。3、理想氣體定律適用。4、恒溫操作。5、沒有徑向的濃度梯度。6、忽略塔內壓降。Takamura 等人 (2001) 整理出以下的偏微分方程式：

總質量平衡：



$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\varepsilon_b} \sum_{k=1}^n \frac{\partial q_k}{\partial t} = 0$$

(1) 成分 i 的質量平衡：

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial uC_i}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0$$

(2) 速度分佈：

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{\rho_b RT}{\varepsilon_b P} \sum_{k=1}^N \frac{\partial q_k}{\partial t}$$

(3) 將速度分佈代入成分 i 之方程式，即可得下式：

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -u \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{\rho_b RT}{\varepsilon_b P} \left( y_i \sum_{k=1}^N \frac{\partial q_k}{\partial t} - \frac{\partial q_i}{\partial t} \right)$$

(4) 質傳速率方程式：

$$\rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{k_i P}{RT} (y_i^* - y_i)$$

(5) 擴散係數：

質傳係數， $k_i$ ：

$$k_i = \frac{15(1-\varepsilon_b)}{d_p^2} \frac{\varepsilon_a}{\tau_a} (D_{pore})$$

$$\frac{1}{D_{pore}} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_M}$$

分子擴散， $D_M$ ：

$$D_M = 0.0018583 \left( T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\rho \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}}$$

Knudsen diffusivity,  $D_K$  :

$$D_K = 97.0 \gamma_a \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2}$$

平衡吸附量的莫爾比率：

$$y_i^* = \frac{a_j q_i}{P b_i (a_i a_j - a_j q_i - a_i q_j)}$$

### 6.3 Method of Lines

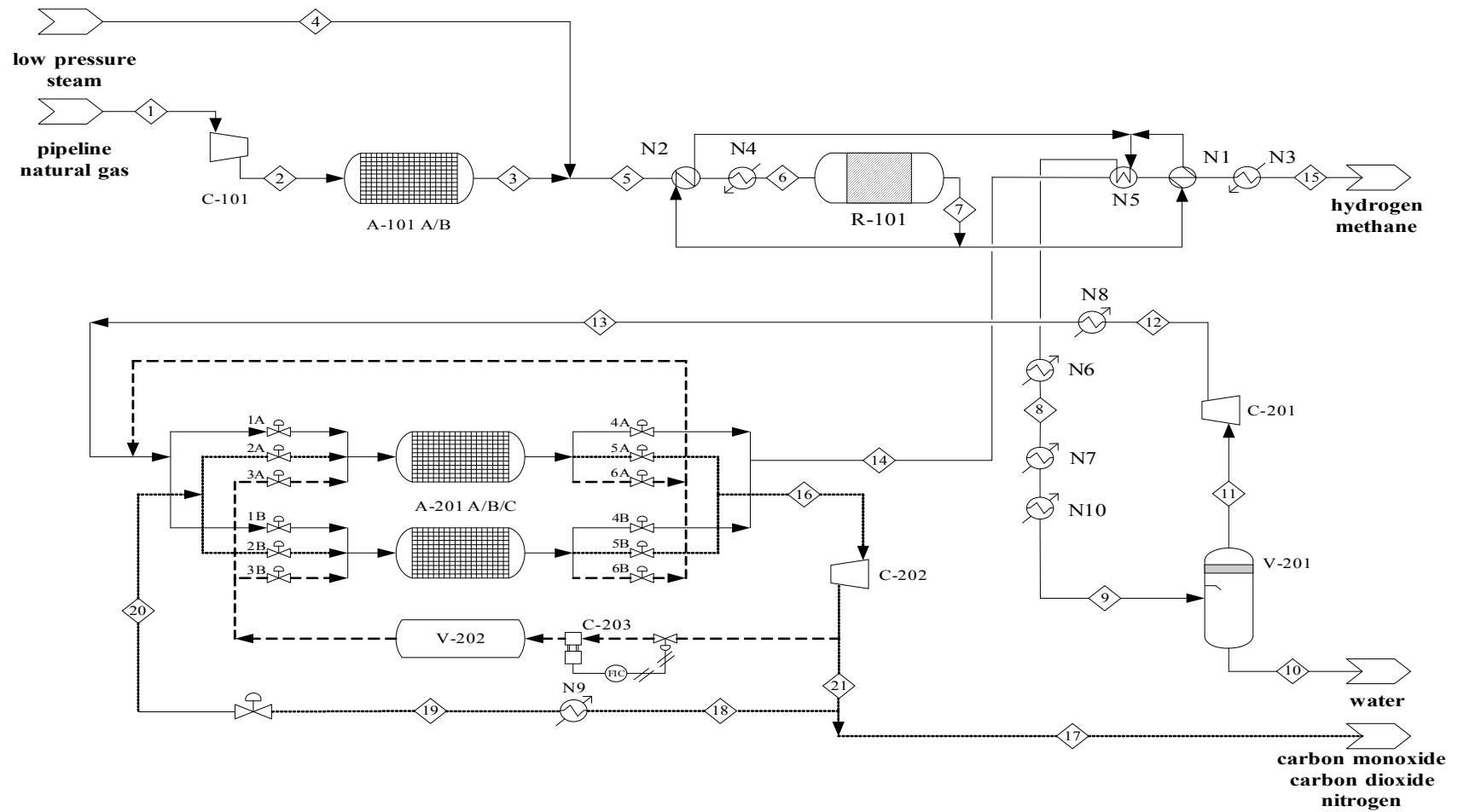
上述之聯立偏微分方程式可使用 method of lines (Schiesser, 1991)，即「空間差分/時間積分法」，首先將偏微分方程式中之空間微分式利用差分公式轉換成一組聯立的常微分方程式，再對時間積分求得方程式的動態解。method of lines 可說是一種有效而便捷的求解聯立偏微分方程式的方法。

### 6.4 SOFC 發電系統之整合設計

綜合第五章之熱能整合及變壓吸附之設計，吾人將此發電系統之整合設計圖繪製於圖十九。圖中變壓吸附單元中有三個吸附床，兩個為使用狀態，一個為備用狀態，每床經三個循環，即吸附 (Adsorption)、沖洗 (Flushing)、脫附 (Desorption)。循環開始時吸附床吸附一氧化碳，少許二氧化碳與氮氣，吸附過程需持續一段時間，圖十九中以實線表示此過程之途徑；吸附過程中，閥 1 與閥 4 打開讓物流 13 進入吸附床，使一氧化碳被 Y 型沸石所吸附，吸附進行一段時間後，閥 1 與閥 4 關閉，讓貯存在 V-202 的高壓一氧化碳予以沖洗，一氧化碳沖出陷在吸附床的氮氣與甲烷氣後，閥 3 與閥 6 打開使其迴流至 Stream 13，沖洗的路徑在圖十九中以虛線表示之，沖洗僅持續些許時間。氮氣與甲烷氣沖掉後，一氧化碳遂可脫附而出。純一氧化碳脫附時，閥 2 與閥 5 為開啟狀態，脫附過程需在低壓下持續一段時間，進行脫附循環時，V-202 再度

充填以備下次的沖洗過程，脫附的路徑在圖十九中以點線表示之。此三種循環程序進行間，閥的開閉狀態附列於下表。

Valve	1	2	3	4	5	6
Adsorption	O	C	C	O	C	C
Flush	C	C	O	C	C	O
Desorption	C	O	C	C	O	C



圖十九、SOFC 發電系統之整合設計圖

## 第七章 結論

1. 本研究以化工設計的觀點完成大型 SOFC 燃料電池系統的整合設計。
2. 研究中藉用製程模擬、數學模式及熱能整合等技術，完成此氫氣能源應用之發電整合設計。
3. 此研究主要目標乃在建立煉油廠、石化工廠本身「汽電共生」(Cogeneration) 裝置之替代設備。
4. 由於在 SOFC 燃料電池系統的整合設計中分離出一氧化碳，可避免其在「燃料電池」電池堆內生成二氧化碳，此舉有助於溫室氣體之排放減量。
5. 煉油廠亦可利用「變壓吸附」(Pressure Swing Adsorption) 技術分離出之多餘純化氫氣當作重油加氫脫硫 (Residue Desulfurization) 進料；肥料廠則可利用多餘的純化氫氣當作製造液氨 (Ammonia) 的原料，液氨再與  $\text{CO}_2$  合成尿素 (Urea)。此為「一魚多吃」的概念。
6. 石化工廠亦可利用「變壓吸附」技術分離出之一氧化碳轉製甲醇/醋酸等重要基本原料。此為「廢物再利用」的概念。
7. 參與本計畫之工作人員是化工系碩士班研究生經由此訓練可以培養國家目前與未來需才孔急的能源與環境的尖兵。

## 致 謝

感謝行政院國家科學委員會與原子能委員會核能研究所 (INER)「科技學術合作研究計畫」提供研究經費，培養國內「環境與能源科技」人才。

## 參考文獻

Ahmad, S., B. Linnhoff and R. Smith, “Cost Optimum Heat Exchanger Networks: II. Targets and Design for Detailed Capital Cost Models,” *Comp. and Chem. Engng.*, **14**, 751 (1990).

ASPEN PLUS User’s Guide: Version 11.0, Aspen Tech., Boston, MA, U.S.A. (2002).

Floudas, C.A., A.R. Ciric and I.E. Grossmann, “Automatic Synthesis of Optimum Heat Exchanger Network Configurations,” *AIChE J.* **32**, 276 (1986).

Gundersen, T. and I.E. Grossmann, “Improved Optimization Strategies for Automated Heat Exchanger Network Synthesis Through Physical Insights,” *Comp. and Chem. Engng.*, **14**, 925 (1990).

Hoang, D.L. and S.H. Chan, “Modeling of a Catalytic Autothermal Methane Reformer for Fuel Cell Applications”, *Applied Catalysis A: General* **268**, 207 (2004).

Hohmann, E.C., “Optimum Networks for Heat Exchange,” Ph.D. Thesis, University of Southern California, U.S.A. (1971).

Linnhoff, B., “Pinch Analysis – A State-of-the-Art Overview,” *Trans. IChemE.*, **71**, Part A, 503 (1993).

Linnhoff, B. and J.R. Flower, “Synthesis of Heat Exchanger Network: 1. Systematic Generation of Energy Optimal Network,” *AIChE J.* **24**, 633 (1978).

Papoulias, S.A. and I.E. Grossmann, “A Structural Optimization Approach to Process Synthesis—II. Heat Recovery Networks,” *Comp. and Chem. Engng.*, **7**, 707 (1983).

Ruthven, D.M., S. Farooq and K.S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, Inc., New York, U.S.A. (1993).

Schiesser, W.E., *The Numerical Method of Lines*, Academic Press, Inc., New York, U.S.A. (1991).

SUPERTARGET. SUPERTARGET *User's Guide*, Linnhoff March Ltd., Cheshire, U.K. (2003).

Takamura, Y., S. Narita, J. Aoki, S. Hironaka and S. Uchida, “Evaluation of Dual-Bed Pressure Swing Adsorption for CO<sub>2</sub> Recovery from Boiler Exhaust Gas,” *Separation and Purification Technology*, **24**, 519 (2001).

Yee, T.F., I.E. Grossmann and Z. Kravanja, “Simultaneous Optimization Models for Heat Integration—I. Area and Energy Targeting and Modeling of Multistream Exchangers,” *Comp. and Chem. Engng.*, **14**, 1151 (1990).

Yee, T.F. and I.E. Grossmann, “Simultaneous Optimization Models for Heat Integration—II. Heat Exchanger Network Synthesis,” *Comp. and*



*Chem. Engng.*, **14**, 1165 (1990).

黃炳照，鄭銘堯，固態氧化物燃料電池之進展・化工技術，10 卷，6 期，民國 91 年。

周正堂，黃文俊，變壓吸附在分離氣體之應用・化工技術，3 卷，8 期，民國 84 年。

## 計畫成果自評

本計畫「固態氧化物燃料電池發電系統之整合設計」係針對蒸汽重組爐、產物氣體分離技術－壓變吸附及固態氧化物燃料電池發電系統進行整合設計。此氫能應用之大型發電整合設計研究包括三個模組。本計畫已達成預期之目標，在應用價值方面除可當成煉油廠、石化工廠「汽電共生」裝置之替代設備外，對於溫室氣體--二氧化碳之排放減量也有所幫助。並擬在學術期刊與核能研究所共同提出發表相關論文。

## 可供推廣之研發成果資料表

☐ 可申請專利

☒ 可技術移轉

日期：95 年 3 月 31 日

<b>國科會補助計畫</b>	計畫名稱：固態氧化物燃料電池發電系統之整合設計 計畫主持人：淡江大學化學工程與材料工程學系 陳錫仁 計畫編號：NSC 94-2623-7-032-001 學門領域：環境與能源
<b>技術/創作名稱</b>	「汽電共生」(Cogeneration) 裝置之替代設備
<b>發明人/創作人</b>	陳錫仁
<b>技術說明</b>	中文：此研究是進行「固態氧化物燃料電池」大型發電系統之整合設計，主要目標是建立煉油廠、石化工廠本身「汽電共生」(Cogeneration) 裝置之替代設備。石化工廠亦可利用「變壓吸附」(Pressure Swing Adsorption) 技術分離出之一氧化碳轉製甲醇/醋酸等重要石化基本原料。此外，由於分離出一氧化碳，可避免其在「燃料電池」電池堆內生成二氧化碳，此舉也有助於溫室氣體之排放減量。
	英文：This project involves the integrated design of natural gas reformer, gas separation by pressure-swing adsorption (PSA), and the electricity production in a solid fuel cell (SOFC). The intention is to build an alternative of cogeneration for refinery and petrochemical plants. Additionally, CO can be used as raw materials for the production of methanol/acetic acid. Because of the separation of CO, CO <sub>2</sub> can be reduced in SOFC. Consequently, greenhouse-gas emission is also reduced.
<b>可利用之產業及可開發之產品</b>	煉油廠、石化工廠「汽電共生」裝置之替代設備。
<b>技術特點</b>	氫氣能源之綜合應用
<b>推廣及運用的價值</b>	除可當成煉油廠、石化工廠「汽電共生」裝置之替代設備外，對於溫室氣體--二氧化碳之排放減量也有所幫助。

※ 1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。

※ 2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。

※ 3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。